

NAPHTHOL DERIVATIVE AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME**Publication number:** JP3393869B2**Publication date:** 2003-04-07**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C07D213/75; C07D233/90; C07D235/26; C07D277/38;
C07D277/44; C07D277/46; C07D277/82; C09B29/15;
C09B29/20; C07D213/00; C07D233/00; C07D235/00;
C07D277/00; C09B29/00; (IPC1-7): C09B29/15;
C08J3/20; C09B29/20; C09D7/12; C09D11/00

- European: C07D213/75B2; C07D233/90; C07D235/26;
C07D277/46; C07D277/82; C09B29/10D2; C09B29/20

Application number: JP19980518181T 19971009**Priority number(s):** JP19960269985 19961011; WO1997JP03637 19971009**Also published as:**

EP0881267 (A1)
EP0872477 (A1)
WO9816587 (A1)
WO9816513 (A1)
US6084101 (A1)
US5973126 (A1)
EP0872477 (A4)
CA2240073 (A1)
EP0881267 (B1)
EP0872477 (B1)
DE69732022T (T2)
DE69728860T (T2)
CN1150281C (C)

less <<

Report a data error here

Abstract not available for JP3393869B2

Abstract of corresponding document: **WO9816513**

A novel 2-hydroxynaphthalene-3,6-dicarboxylic acid derivative. This compound is useful as a starting material for dyes, pigments, and photosensitive materials.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3393869号

(P3393869)

(45)発行日 平成15年4月7日(2003.4.7)

(24)登録日 平成15年1月31日(2003.1.31)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

C 0 9 B 29/15

C 0 8 J 3/20

C 0 9 B 29/20

F I

C 0 9 B 29/15

C 0 8 J 3/20

C 0 9 B 29/20

C

B

E

F

請求項の数 9 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-518181

(86) (22)出願日

平成9年10月9日(1997.10.9)

(86)国際出願番号

P C T / J P 9 7 / 0 3 6 3 7

(87)国際公開番号

W O 9 8 / 0 1 6 5 8 7

(87)国際公開日

平成10年4月23日(1998.4.23)

審査請求日

平成11年3月16日(1999.3.16)

(31)優先権主張番号

特願平8-269985

(32)優先日

平成8年10月11日(1996.10.11)

(33)優先権主張国

日本 (J P)

(73)特許権者

999999999

株式会社上野製薬応用研究所

大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号

(72)発明者

上野 隆三

兵庫県西宮市南郷町10-27

(72)発明者

北山 雅也

兵庫県宝塚市山本東3-76

(72)発明者

南 憲次

大阪府泉南市男里3-15-2

(72)発明者

若森 浩之

兵庫県氷上郡山南町北太田50

(74)代理人

999999999

弁理士 青山 葆 (外2名)

審査官

爾見 武志

最終頁に続く

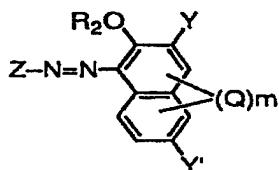
(54)【発明の名称】 アゾ化合物およびその製法

(57)【特許請求の範囲】

1

2

* * 【請求項1】 下記一般式 [I] で示されるアゾ化合物



[I]

[式中、Yは (CONH) n - X または -COR、

Y'は - (CONH) n - X' または -COR'、

(XおよびX'は同じであっても異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基)

RおよびR'は同じであっても異なってもよい水酸基、炭素原子数が1~6の分岐を有してもよいアルコキシ基、

10

ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基、(ただし、RまたはR'のいずれか一方が水酸基の場合は、許容される塩を形成してもよい)、

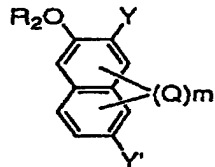
nは1または2の整数を示す、

R₁は水素原子、炭素原子数が1~6の分岐を有してもよいアルキル基、炭素原子数が1~6のアシル基またはフェニルアルキル基、

Qは炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはニトロソ基、mは0～3の整数（mが1のときQは2個の縮合環のどちらかに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよくまた2個の縮合環と共に環を形成していてもよい）およびZは置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。]

【請求項2】Yが $-(\text{CONH})_n-X$ およびY'が $-(\text{CONH})_n-X'$ （n、XおよびX'は前記と同意義）である請求の範囲第1項に記載のアゾ化合物。

【請求項3】Zがフェニル基またはナフチル基である請求の範囲第1項記載のアゾ化合物。



【式中、Yは $-(\text{CONH})_n-X$ または $-\text{COR}$ 、

Y'は $-(\text{CONH})_n-X'$ または $-\text{COR}'$ 、

（XおよびX'は同じであっても異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基）、

RおよびR'は同じであっても異なってもよい水酸基、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルコキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基、

nは1または2の整数、および

R₂は水素原子、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルキル基、炭素原子数が1～6のアシル基またはフェニルアルキル基、

Qは炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはニトロソ基、mは0～3の整数（mが1のときQは2個の縮合環のどちらかに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよく、また2個の縮合環と共に環を形成していてもよい）を示す。]

で表される化合物とカップリングする（但し、RまたはR'が水酸基の時は所望の金属塩を用いてレーキ化してもよい）ことを特徴とする請求の範囲第1項記載のアゾ化合物の製造法。

【請求項9】Zがフェニル基またはナフチル基である請求の範囲第8項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

*【請求項4】請求の範囲第1項に記載のアゾ化合物を含む顔料

【請求項5】請求の範囲第1項に記載のアゾ化合物を含む印刷インキ。

【請求項6】請求の範囲第1項に記載のアゾ化合物を含む塗料。

【請求項7】請求の範囲第1項に記載のアゾ化合物を含む高分子材料用練り込み着色料。

【請求項8】一般式〔II〕

Z-NH₂

〔II〕

【式中、Zは置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す】で表される芳香族アミン類をジアゾ化し、得られたジアゾ化合物を一般式〔III〕

〔III〕

本発明は新規アゾ化合物およびその製法に関する。

背景技術

アゾ顔料はジアゾ化合物とカブラーとのカップリング反応で合成される。それらに使われるカブラーの中で特に重要なのは2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸あるいはその誘導体である。

2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸から合成されるブリリアント・カーミン6B（Pigment Red 57）やウォチャングレッド（Pigment Red 48）は最も重要な赤色溶性アゾ顔料である。これらはCa、Ba、Mnなどの不溶性金属レーキの形で使用されているが金属塩であるから本質的に酸、アルカリに対し不安定である。

一方、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸とアニリン類との縮合で合成される2-ヒドロキシナフタレン-3-アニリドをカブラーとして不溶性アゾ顔料が合成される。このいわゆるナフトール顔料は溶解性や堅牢性を改善する目的で開発されており、一般的には耐光性、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性などの性質においてアゾレーキ顔料に優る。

また、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸の異性体である2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸から誘導されるアゾ顔料およびその特性についても知られている（特開平2-302471号）。

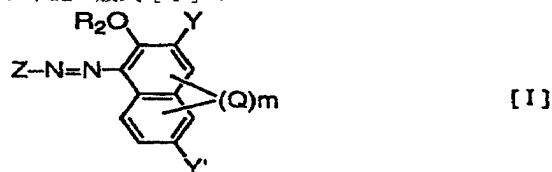
発明の開示

本発明は耐水性、耐薬品性、耐溶剤性などに優れた新規なアゾ系の色材を得ることを特徴とする。

本発明は2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸、エステル、アミドまたはウレイド誘導体をカブラーとして用いた新規なアゾ化合物、それを含む色材お

5

および上記アゾ化合物の製造法を提供する。即ち、本発明は下記一般式 [I] :



〔式中、Yは-(CONH)_n-Xまたは-COR、

Y'は-(CONH)_n-X'または-COR'、

(XおよびX'は同じであっても異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基)、

RおよびR'は同じであっても異なってもよい水酸基、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルコキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基(ただし、RまたはR'のいずれか一方が水酸基の場合は、許容される塩を形成してもよい)、

nは1または2の整数を示す、

R₂は水素原子、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルキル基、炭素原子数が1～6のアシル基またはフェニルアルキル基、

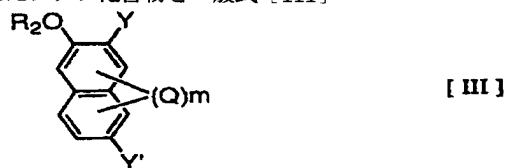
Qは炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはニトロソ基、mは0～3の整数(mが1のときQは2個の縮合環のどちらかに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよく、また2個の縮合環と共に環を形成していてもよい)および

Zは置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。〕で表されるアゾ化合物、その製造方法およびこのアゾ化合物を含む色材に関する。本明細書で色材とは、染料、顔料、インキ、塗料、印刷インキ、電荷発生材料などを言う。

本発明はさらに一般式 [II]



〔式中、Zは置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す〕で表される芳香族アミン類をジアゾ化し、得られたジアゾ化合物を一般式 [III]



〔式中、Yは-(CONH)_n-Xまたは-COR、

Y'は-(CONH)_n-X'または-COR'、

6

(XおよびX'は同じであっても異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基)、

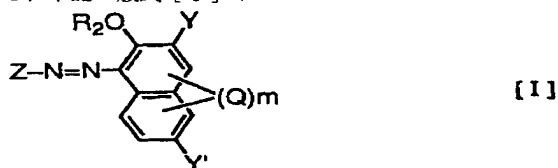
RおよびR'は同じであっても異なってもよい水酸基、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルコキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基、

nは1または2の整数、および

R₂は水素原子、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルキル基、炭素原子数が1～6のアシル基またはフェニルアルキル基、

Qは炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはニトロソ基、mは0～3の整数(mが1のときQは2個の縮合環のどちらかに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよく、また2個の縮合環と共に環を形成していてもよい)を示す。〕

で表される化合物とカップリングすることを特徴とする、下記一般式 [I] :



〔式中、Yは-(CONH)_n-XまたはCOR、

Y'は-(CONH)_n-X'または-COR'、

(XおよびX'は同じであっても異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基)、

RおよびR'は同じであっても異なってもよい水酸基、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルコキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基、

nは1または2の整数を示す、

R₂は水素原子、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルキル基、炭素原子数が1～6のアシル基またはフェニルアルキル基、

Qは炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはニトロソ基、mは0～3の整数(mが1のときQは2個の縮合環のどちらかに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよく、また2個の縮合環と共に環を形成していてもよい)および

Zは置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す

す。〕で表されるアゾ化合物の製造法に関する。

前述のごとく本発明においてはカップラー（一般式 [III] で表される化合物）は 2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボキシアミド、ウレイドまたはカルボン酸誘導体を原料とする。原料となる 2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸はカリウム塩の存在下、高温高压下で二酸化炭素を 2-ヒドロキシナフタレンカリウムと反応させるコルベシュミット法により得ることができる。

アミドまたはウレイドは、スルホランなどの溶媒中でチオニルクロリドなどにより常法に従って酸クロリドを得、これにアミン類や尿素類を反応することにより得ることができる。あるいは三塩化りんまたはジシクロヘキシルカルボジイミドなどによりアミン類や尿素類と直接反応することによって得ることができる。

アミン類または尿素類、即ち、Y および Y' において基 X または X' を構成する化合物としては、置換基を有していてもよい芳香族アミノ化合物、例えばアニリン（X または X' がフェニル基）、 α -または β -アミノナフタレン（X または X' がナフチル基）、アミノアントラキノン（X または X' がアントラキノニル基）、置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環化合物、例えばアミノベンズイミダゾロン（X または X' がベンズイミダゾニル基）、アミノカルバゾール（X または X' がカルバゾリル基）、アミノピリジン（X または X' がピリジル基）、アミノチアゾール（X または X' がチアゾリル基）、アミノベンゾチアゾール（X または X' がベンゾチアゾリル基）、アミノイミダゾール（X または X' がイミダゾリル基）、更にアミノインドール（X または X' がインドリル基）、アミノチオフェン（X または X' がチオフリル基）、アミノフェノチアジン（X または X' がフェノチアジニル基）、アミノアクリジン（X または X' がアクリジニル基）、アミノキノリン（X または X' がキノリニル基）などが例示される。これらの化合物の置換基としてはハロゲン、ニトロ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、フェノキシ基、アミド基（例えばフェニルアミノカルボニル基）などが例示され、更にこれらのフェノキシ基やアミド基には別の置換基、例えばハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、アルキルアミノスルホニル、ニトリルなどが例示される。

上記アミノ化合物とシアン酸カリを反応させる事により、対応する尿素を得ることができる。即ち、例えばアニリンからはフェニル尿素を得ることができる。

Y および Y' は、 $-COR$ または $-COR'$ を示してもよい。R および R' は同じであっても異なってもよい水酸基、炭素原子数 1~6、好ましくは 1~4 の分岐を有していてもよいアルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基；ベンジルオキシ基、フェノキシ基またはフェナシルオキシ基を表すが、これらの基に含まれる芳香族環は置換基、例えばハロゲン原子、低級アルキル基などを有し

ていてもよい。

基 R2 は水素原子、炭素原子数 1~6、好ましくは 1~4 の分岐を有していてもよいアルキル基、特にメチル基、エチル基；炭素原子数 1~6、好ましくは 1~4 のアシル基、特にアセチル基；またはフェニルアルキル基であり、フェニルアルキル基は置換基、例えばハロゲン原子、低級アルキル基などを有していてもよい。

基 Q はナフタレン核上に置換基を有してもよいことを意味し、Q は炭素原子数 1~6、好ましくは 1~4 の分岐を有していてもよいアルキル基、特にメチル基、エチル基；炭素原子数 1~6、好ましくは 1~4 の分岐を有していてもよいアルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基；ハロゲン原子、ニトロ基またはニトロソ基が例示される。置換基の数 m は通常 0 であるが、3 個まで有していてもよい。ただし、ナフタレン核の 1 位に置換基を有することはない。さらに、m が 1 のとき Q は 2 個の縮合環のどちらかに結合していてもよく、m が 2 または 3 のとき Q は一方または両方の縮合環に結合していてもよく、また 2 個の縮合環と共に環を形成していてもよい。

本発明アゾ化合物は、一般式 [II] で表される芳香族アミン類を亜硝酸ナトリウムなどでジアゾ化して得られるジアゾ化合物を上記 2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸およびその誘導体（例えばカルボキシアミドまたはカルボキシウレイドまたはエステル）でカップリングすることにより得られる。

さらに、R または R' が水酸基のときは適当な金属塩、例えば Ca、Ba、Mn、Sr などの塩でレーキ化することにより得られる。

芳香族アミン類、即ち、アゾ基において Z を構成する化合物としては、アニリン（Z がフェニル基）、 α -または β -ナフチルアミン（Z がナフチル基）、モノアミノアントラセン（Z がアンスリル基）、モノアミノインデン（Z がインデニル基）、モノアミノフルオレノン（Z がフルオレニル基）などのモノアミノ縮合多環式炭化水素類、モノアミノインドール（Z がインドリル基）、モノアミノベンゾチオフェン（Z がベンゾチオフリル基）、モノアミノキノリン（Z がキノリニル基）、モノアミノカルバゾール（Z がカルバゾリル基）などが例示される。これらの芳香族アミン類は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン、低級アルキル、とくにメチル、シアノ、ニトロ、低級アルコキシ基、アミド基、スルホ基、アルキルアミノスルホニル基、アミノカルボニル基、フェノキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ベンゾイルアミノ基などが例示される。

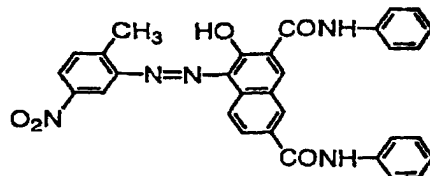
特に好ましい芳香族アミン類は置換基を有してもよいアニリン類（Z がフェニル基）または置換基を有していてもよい α -または β -ナフチルアミン類（Z がナフチル基）である。

アミン類からジアゾ化合物を得る方法は特に限定的で

はない。芳香族第1級アミン類を亜硝酸ナトリウムでジアゾ化する一般的方法を使用すればよい。

ジアゾ化合物はさらに前述の2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボキシアミド、カルボキシウレイドまたはエステルでカップリングするがこの方法も常套の方法を採用すればよい。

本発明アゾ化合物は顔料、印刷インキ、塗料、高分子*



[IV]

アミン成分として2-メチル-5-ニトロアニリン4.6gを水100gに懸濁し、35%-塩酸4.0gを加えて溶解する。その後、0℃に保ちながら亜硝酸ナトリウム2.3gを水10gに溶解した溶液を滴下してジアゾ化を行う。他方、カップラー成分として2-ヒドロキシ-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレン9.6gをメタノール190gに懸濁し、水酸化ナトリウム2.0gを水10gに溶解した溶液を添加し、溶解した後、15℃に保つ。これに上述のジアゾ溶液を約20分で添加してカップリング反応を行う。さらに30分攪拌後、水100gを加え、70℃に昇温し、水600gを約1時間かけて滴下する。その後、徐冷して室温にて吸引濾過する。生成物をメタノールで超音波洗浄

*材料用練り込み着色料などに使用できる。

以下、実施例をあげて説明する。

実施例1

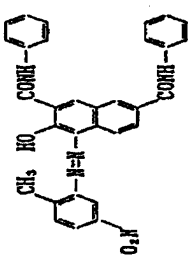
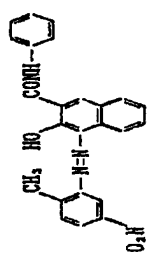
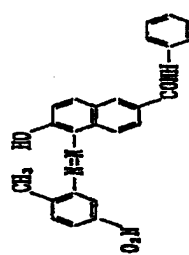
2-ヒドロキシ-1-(2'-メチル-5'-ニトロフェニルアゾ)-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成

した後、減圧下乾燥して、明るい黄み赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メチル-5'-ニトロフェニルアゾ)-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレン〕8.2gを得た(融点・分解点:331.2℃(分解))。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を第1図に示す。

20 実施例1で得たアゾ化合物、市販品である2-ヒドロキシ-3-フェニルアミノカルボニル誘導体(比較例1)、および特開平2-302471に記載の2-ヒドロキシ-6-フェニルアミノカルボニル誘導体(比較例2)についての、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐移行性および焼付塗料としての耐光性等の諸性質を第1表に示す。

第 1 表

	7-メチル-5-ニトロ-2-ナフトール / 2-ヒドロキシ-3,6-ジニトロ-2-ナフトール	アゾ化合物の構造式	色合い	耐水性	耐薬品性 HCl NaOH	耐溶剤性 アセトン 酢酸エチル	耐移行性 (IX vs. PVC)	耐光性 (焼付塗料)
実施例 1	2-メチル-5-ニトロ-2-ナフトール 2-ヒドロキシ-3,6-ジニトロ-2-ナフトール		明るい 黄みの赤	A	A A	A A A	B	A
比較例 1	2-メチル-5-ニトロ-2-ナフトール 2-ヒドロキシ-3,7-ジニトロ-2-ナフトール		やや黄みの赤	B	A B	E D C	C	C
比較例 2	2-メチル-5-ニトロ-2-ナフトール 2-ヒドロキシ-6-ニトロ-2-ナフトール		鮮やかな オレンジ	A	A A	B A A	B	D

耐水性、耐薬品性、耐溶剤性は次のようにして評価した。

耐水性：試料 1 部を水 20 部に加え、超音波で 20 分間分

散させる。煮沸 1 分後、冷却濾過し、濾液の色を観察し、以下に示す A～E に従って評価した。

耐薬品性：試料 1 部を塩酸または水酸化ナトリウムそ

それぞれの5%水溶液20部に加え、超音波で5分間分散させる。濾過後、濾液の色を観察し、以下のA～Eに従って評価した。

耐溶性：試料1部をアセトンまたはメタノールまたはキシレン20部に加え、超音波で5分間分散させる。濾過後、濾液の色を観察し、以下に示すA～Eに従って評価した。

- | | |
|--------------|---|
| 全く着色が認められない | A |
| 着色が極めてわずかである | B |
| 着色が少しある | C |
| 着色がある | D |
| 着色が著しい | E |

耐移行性は、次のようにして評価した。

1) 軟質ポリ塩化ビニル100部、ジオクチルフタレート50部、スズマレート2部、カルシウムステアレート0.4部、バリウムステアレート0.6部からなるコンパウンド100部に対し、試料1部を添加し、二本ロール機にて140℃、5分間混練した後、100kgf/cm²で加圧し、厚さ1mmの試験片を得る。

2) 1で得た試験片を40mm×50mmに切る。

3) 1で用いたコンパウンド100部とホワイトチタン5部を1と同様に加工し、40mm×60mmに切る。

4) 3のシート上に2の試験片を片端を合わせて重ね、100gf/cm²になるように加重する。

5) 4を70℃で24時間放置する。チタンホワイトシートへの色の移行の程度を評価する。

移行性なし

移行性やや有り

* 移行性あり
移行性かなり有り
焼付塗料としての耐光性は、次のようにして評価した。

1) 試料1.0部、ジオクチルフタレート0.7部、ヒマシ油0.7部をフーバー式マラーで混練(100回転×3回)する。

2) 1で混練したものの1.0部に、硬化剤ベッコゾール(E R-3653-60)10.0部、ナフテン酸マンガン0.1部を加え、ヘラを用いガラス板上でよく練る。

3) 2で得られた試料を、鉄板にアプリケーションを用いて0.5mil(1.27×10⁻³m)に塗りつけた後、通風乾燥機で145℃、30分間加熱し、焼付塗料の試験片を得る。

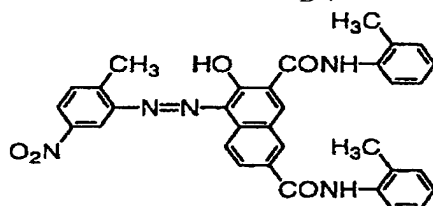
4) 3の試験片を半分マスクした後、フェザーメーター(島津製作所製：サンテスターXF-180・キセノンランプ)で100時間照射する。マスクした部分としていない部分をそれぞれ測定し、両者の色差ΔEにより評価する。

- | | |
|------------|---|
| ΔE = 2 以下 | A |
| ΔE = 2 ~ 3 | B |
| ΔE = 3 ~ 5 | C |
| ΔE = 5 ~ 8 | D |
| ΔE = 8 以上 | E |

実施例2

2-ヒドロキシ-1-(2'-メチル-5'-ニトロフェニルアゾ)-3,6-ビス(2'-メチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレンの合成

A
B *



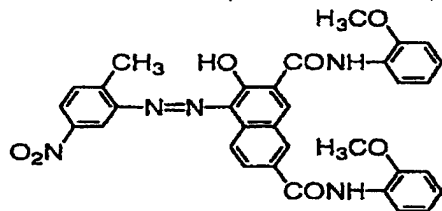
[V]

カップラー成分として実施例1の2-ヒドロキシ-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレンを2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-メチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレン14.3gに代えることの他は、実施例1と同様にして、黄み赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メチル-5'-ニトロフェニルアゾ)-3,6-ビス

※ (2'-メチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレン〕9.2gを得た(融点・分解点:307.0℃(分解))。

実施例3

2-ヒドロキシ-1-(2'-メチル-5'-ニトロフェニルアゾ)-3,6-ビス(2'-メチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレンの合成



[VI]

15

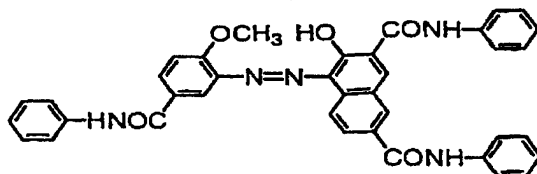
カップラー成分として実施例1の2-ヒドロキシ-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレンを、2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-メトキシフェニルアミノカルボニル)ナフタレン15.1qに代えることの他は、実施例1と同様にして、青み赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メチル-5'-ニトロフェニルアゾ)-3,6-ビス

16

メチル(2'-メトキシフェニルアミノカルボニル)ナフタレン〕9.4qを得た(融点・分解点:293.5°C(分解))。

実施例4

2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニルアゾ)-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



[VII]

アミン成分として実施例1の2-メチル-5-ニトロアニリンを、2-メトキシ-5-フェニルアミノカルボニルアニリン7.3qに代えて、これを水50qとメタノール50qに懸濁させることの他は、実施例1と同様にして、青み赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニルアゾ)-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレン〕6.8qを得た(融点・分解点:282.5°C(分解))。

実施例5～22

アミン成分として実施例1の2-メチル-5-ニトロアニリンを、第2表に示すアミンに代えて、これを水50qとメタノール50qに懸濁させること、およびカップラー成分として2-ヒドロキシ-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレンを、第2表に示すカップラーに代えることの他は、実施例1と同様にしてアゾ化合物を合成した。合成したアゾ化合物の融点・分解点を第2表に示す。

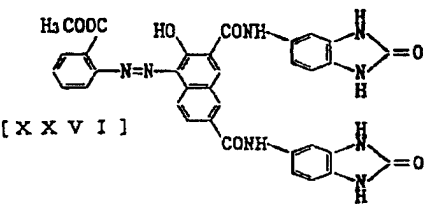
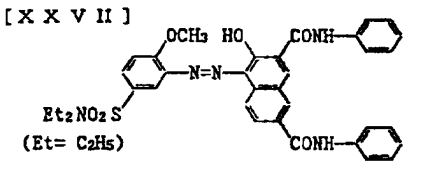
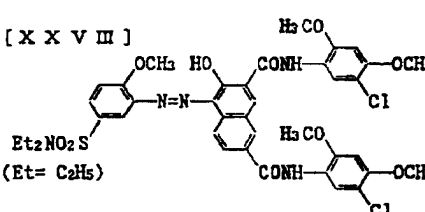
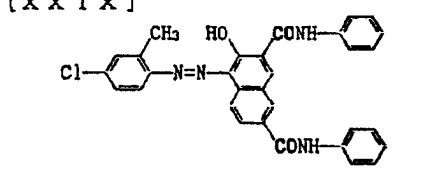
第 2 表

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
5	2-メトキシ- 5-フェニルアミノカルボニルアニリン	[X V I I I] 	明るい 青みの赤	294.2°C (分解)
	2-ヒトキシ-3,6-ビス(3'-ニトロ- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン			
6	2-メトキシ- 5-フェニルアミノカルボニルアニリン	[X I X] 	暗い 青みの赤	312.7°C (分解)
	2-ヒトキシ-3,6-ビス(5'-メチル アミノカルボニル-2'-メトキシフェニルアミ ノカルボニル)ナフタレン			
7	2-メトキシ- 5-フェニルアミノカルボニルアニリン	[X X] 	明るい 青みの赤	325.4°C (分解)
	2-ヒトキシ-3,6-ビス(1'- ナフチルアミノカルボニル)ナフタレン			
8	2-メトキシ- 5-フェニルアミノカルボニルアニリン	[X X I] 	暗い 茶色みの赤	354.1°C (分解)
	3,6-ビス(ベンゾイミダゾール-5-イル アミノカルボニル)-2-ヒトキシナフタレン			

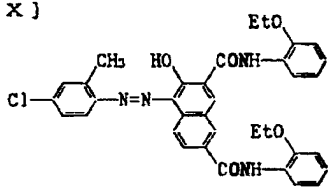
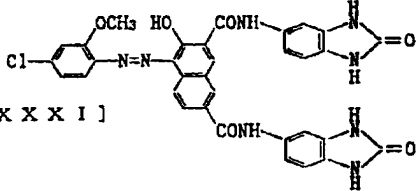
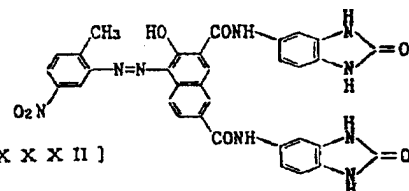
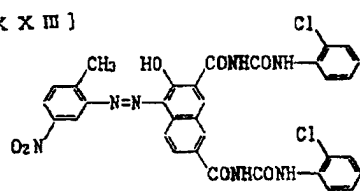
19
第 2 表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
9	2-メトキシ- 5-フェニルアミノカルボニルアニリン	[X X II] 	暗い 青みの赤	324.6°C (分解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(アントラキノ- 2'-イルアミノカルボニル)ナフタレン			
10	2-メトキシカルボニルアニリン	[X X III] 	茶色みの赤	357.1°C (分解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(3'-ニトロ- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン			
11	2-メトキシカルボニルアニリン	[X X I V] 	茶色みの オレンジ	319.2°C (融解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2',5'- ジメトキシ-4'-フェニルアミノカルボニル- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン			
12	2-メトキシカルボニルアニリン	[X X V] 	明るい 黄みの赤	288.6°C (融解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(4'-フェノキシ- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン			

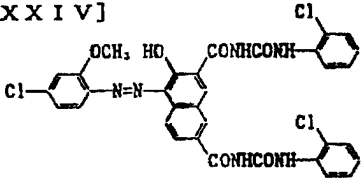
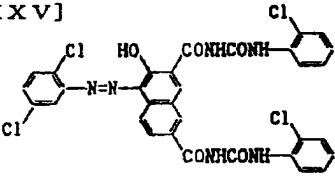
21
第 2 表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
13	2-メトキシカルボニルアニリン ----- 3,6-ビス(ヘンソイミタソロン-5-イル アミノカルボニル)-2-ヒドロキシナフタレン	 <p>[XXVI]</p>	茶色	341.0°C (分解)
14	2-メトキシ 5-シエチルアミノカルボニルアニリン ----- 2-ヒドロキシ 3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレン	 <p>[XXVII]</p>	黄みの赤	305.8°C (融解)
15	2-メトキシ 5-シエチルアミノカルボニルアニリン ----- 2-ヒドロキシ-3,6-ビス(5'-クロロ- 2',4'-ジメトキシフェニルアミノカルボニル) ナフタレン	 <p>[XXVIII]</p>	青みの赤	304.1°C (融解)
16	4-クロロ-2-メチルアニリン ----- 2-ヒドロキシ 3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレン	 <p>[XXIX]</p>	暗い 黄みの赤	278.0°C (融解)

第2表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点 ・ 分解点
17	4-クロロ-2-メチルアニリン	[X X X] 	黄みの赤	266.6°C (融解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-エトキシフェニルアミノカルボニル)ナフタレン			
18	4-クロロ-2-メトキアニリン	[X X X I] 	暗い 青みの赤	328.9°C (分解)
	3,6-ビス(ベンゾイミダゾロン-5-イルアミノカルボニル)-2-ヒドロキシナフタレン			
19	2-メチル-5-ニトロアニリン	[X X X II] 	暗い 茶色みの紫	334.6°C (分解)
	3,6-ビス(ベンゾイミダゾロン-5-イルアミノカルボニル)-2-ヒドロキシナフタレン			
20	2-メチル-5-ニトロアニリン	[X X X III] 	明るい 茶色みの赤	239.4°C (分解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-クロロフェニルクレイトカルボニル)ナフタレン			

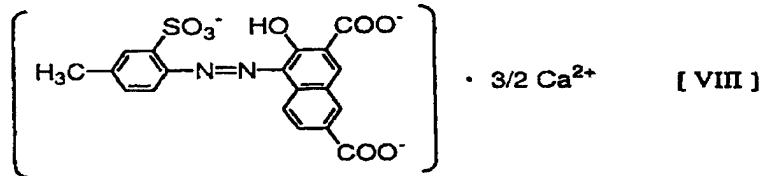
第 2 表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点 ・ 分解点
2 1	4-クロロ-2-メチルアニリン	[X X X I V] 	暗い紫	260.2℃ (分解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-クロロフェニル)ナフタレン			
2 2	2,5-ジクロロアニリン	[X X X V] 	茶色みの赤	231.5℃ (分解)
	2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-クロロフェニル)ナフタレン			

実施例 23

2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニル-1-

* (4'-メチル-2'-スルホン酸フェニルアゾ) ナフタレンのカルシウム塩の合成



4-アミノトルエン-3-スルホン酸(4B-Acid) 5.0gを水250gに分散させ、35%-塩酸5.4gを加えて溶解する。その後、0℃に保ちながら亜硝酸ナトリウム2.1gを水10gに溶解した溶液を約20分かけて滴下してジアゾ化を行う。他方、2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン6.4gをN-メチル-2-ピロリドン200gおよび水200gに懸濁し、10%-水酸化ナトリウム水溶液38.5g、および5%-ロジン溶液24.0gを添加し、溶液させた後、13(±2)℃に保つ。これに上述のジアゾ溶液を約30分で滴下し、さらに90分攪拌する。反応液のpHを9.0~9.5に調整した後、この溶液を塩化カルシウム二水和物6.7gを水125gに溶解した溶液に滴下し、レーキ

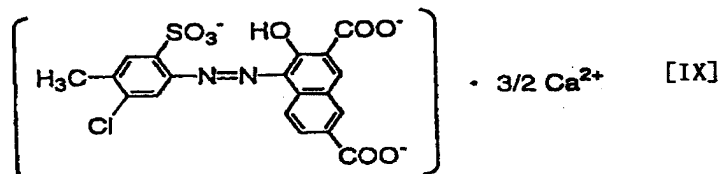
40

化する。30分後、70℃に昇温し、30分程放置した後、室温まで徐冷し、水200gを加え、吸引濾過した。生成物を水洗して乾燥すると、濃い赤色粉末〔2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニル-1-(4'-メチル-2'-スルホン酸フェニルアゾ)ナフタレンのカルシウム塩〕10.3gを得た(融点・分解点:406.1℃(分解))。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を第2図に示す。

実施例 24

1-(5'-クロロ-4'-メチル-2'-スルホン酸フェニルアゾ)-2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンのカルシウム塩の合成

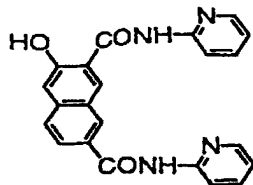


実施例23の4-アミノトルエン-3-スルホン酸(4B-Acid)を、4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸(2B-Acid) 5.9gに代えることの他は、実施例23と同様にして、濃い赤色粉末〔1-(5'-クロロ-4'-メチル-2'-スルホン酸-フェニルアゾ)-2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンのカ

※ルシウム塩〕11.3gを得た(融点・分解点:446.7°C(分解))。

10 実施例25

(1) 2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-ビリジルアミノカルボニル)ナフタレンの合成

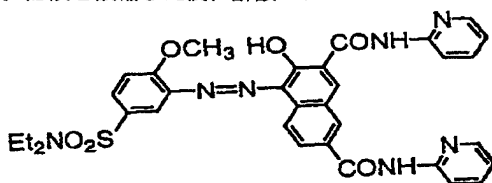


[X]

2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン14.3gおよび2-アミノビリジン13.6gを、N-メチル-2-ピロリドン120gおよび酢酸エチル150gに溶解し、これにジシクロヘキシルカルボジイミド30.9gを加え、室温で約15時間反応する。不溶物を濾去した後、濾液を約半分の重量まで濃縮し、次いでジグライム30.6gを加え、170°Cに昇温する。2時間後、室温まで冷却し、不溶物を濾去する。濾液を濃縮した後、酢酸エチル※

※200gを加え、超音波処理して析出した結晶を濾過する。生成物を乾燥すると、黄白色結晶〔2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-ビリジルアミノカルボニル)ナフタレン〕15.7gを得た(融点:311.2°C)。

(2) 2-ヒドロキシ-1-(5'-ジエチルアミノスルホニル-2'-メトキシフェニルアゾ)-3,6-ビス(2'-ビリジルアミノカルボニル)ナフタレンの合成



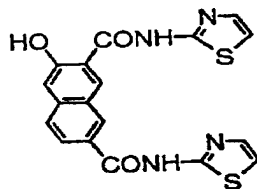
[XI]

アミン成分として実施例1の2-メチル-5-ニトロアニリンを、5-ジエチルアミノスルホニル-2'-メトキシアニリン7.8gに代えて、これを水50gとメタノール50gに懸濁させること、およびカップラー成分として2-ヒドロキシ-3,6-ビスフェニルアミノカルボニルナフタレンを、前記(1)で合成した2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2'-ビリジルアミノカルボニル)ナフタレン9.6gに代えることの他は、実施例1と同様にして、茶色み★

★赤色である〔2-ヒドロキシ-1-(5'-ジエチルアミノスルホニル-2'-メトキシフェニルアゾ)-3,6-ビス(2'-ビリジルアミノカルボニル)ナフタレン〕7.1gを得た(融点・分解点:197.6°C(分解))。

40 実施例26

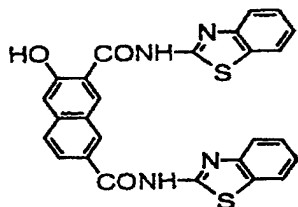
2-ヒドロキシ-3,6-ビス(チアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンの合成



[XII]

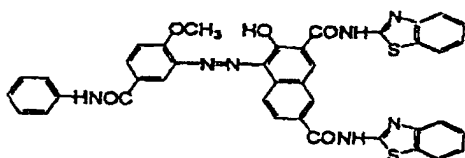
29

2-アミノチアゾール6.3gをN-メチル-2-ピロリドン50.0gおよびトルエン30.0gに溶解し、60°Cに加熱する。これに2-ヒドロキシ-3,6-ビスクロロカルボニルナフタレン5.6gをN-メチル-2-ピロリドン120.0gに溶解した溶液を添加し、80°Cに昇温する。約24時間後、濃縮し、水470gを加える。析出した結晶を濾過し、*

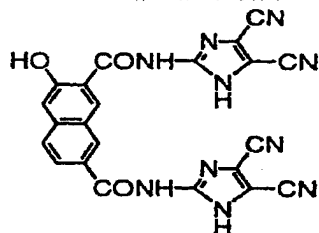


実施例26の2-アミノチアゾールを2-アミノベンゾチアゾール9.4gに代えることの他は、実施例26と同様にして、肌色結晶〔2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレン〕1.9gを得た(融点:364.1°C)。

(2) 2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンの合成



アミン成分として、2-メトキシ-5-フェニルアミノカルボニルアニリン1.46gを、水20gに懸濁し、35%-塩酸1.8gを加える。その後、0°Cに保ちながら亜硝酸ナトリウム0.84gを水5gに溶解した溶液を滴下してジアゾ化を行う。その後、ホウフッ化水素酸4gを加え、析出す※



実施例26の2-アミノチアゾールを2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール8.3gに代えることの他は、実施例26と同様にして、肌色結晶〔2-ヒドロキシ-3,6-ビス(4',5'-ジシアノイミダゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレン〕3.5gを得た(融点:256.8°C)。

(2) 2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3,6-ビス(4',5'-ジシアノイミダゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンの合成

30

*メタノールで洗浄後、乾燥して肌色結晶〔2-ヒドロキシ-3,6-ビス(チアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレン〕1.7gを得た(融点:286.6°C)。

実施例27

(1) 2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンの合成

[XIII]

※るジアゾニウム塩を濾過する。

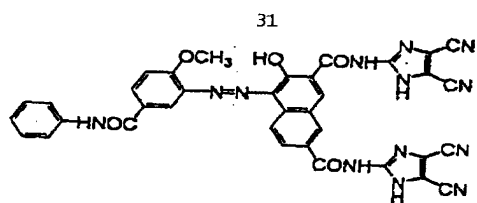
他方、カップラー成分として、2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレン1.19gをN-メチル-2-ピロリドン20gに溶解し、さらにナトリウムメトキシド0.25gを加え、溶解した後、15°Cに保つ。これに上述のジアゾニウム塩をN-メチル-2-ピロリドン15gに溶解した溶液を約20分で添加してカップリング反応を行う。さらに1時間以上攪拌した後、酢酸0.22gを添加し、続いてメタノール50gをゆっくり添加する。吸引濾過により、生成物を得、メタノールで超音波洗浄した後、減圧下乾燥して、暗い赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレン〕1.17gを得た(融点・分解点:316.3°C(分解))。

実施例28

(1) 2-ヒドロキシ-3,6-ビス(4',5'-ジシアノイミダゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンの合成

[XIV]

5'-ジシアノイミダゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンの合成



カップラー成分として、実施例27(2)の2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンを、2-ヒドロキシ-3,6-ビス(4',5'-ジシアノイミダゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレン1.49gに代えることの他は、実施例27(2)と同様にして、暗い赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3,6-ビス(4'',5''-ジシアノイミダ

10

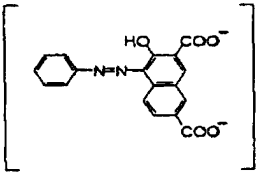
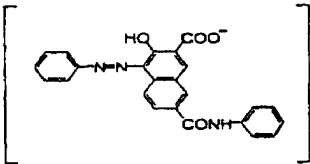
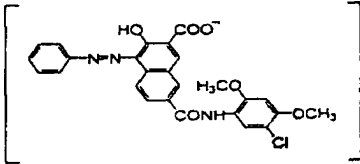
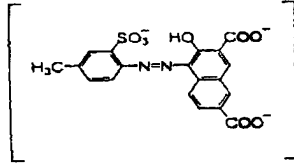
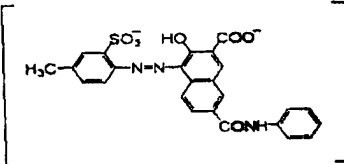
32

ゾール-2''-イルアミノカルボニル)ナフタレン〕0.83gを得た(融点・分解点:320.6°C(分解))。

実施例29~73

アミン成分として実施例23の4-アミノトルエン-3-スルホン酸を、第3表に示すアミンに代えること、およびカップラー成分として2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンを、第3表に示すカップラーに代えること、および塩化カルシウム二水和物の使用量を1.1倍ないし1.2倍当量とすることの他は、実施例23と同様にアゾ化合物を合成した。なお、実施例40、41および42では、実施例23の塩化カルシウムに代えて、それぞれ塩化バリウム、塩化ストロンチウム、塩化マンガンを用いた。合成したアゾ化合物の融点・分解点を第3表に示す。

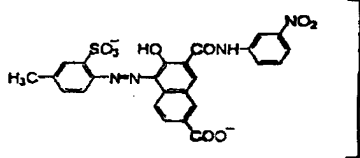
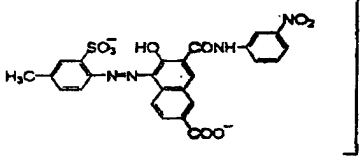
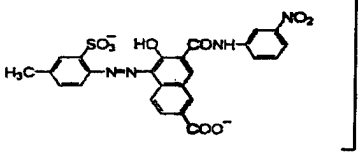
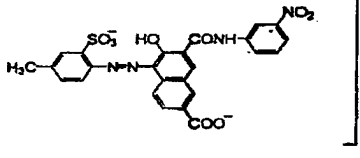
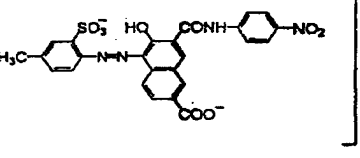
第 3 表

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点 ・ 分解点
29	アニリン ----- 2-ヒドロキシ- 3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン	 Ca^{++}	黄みの赤	363.9°C (分解)
30	アニリン ----- 2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル- 6-フェニルアミノカルボニルナフタレン	 $1/2 \text{ Ca}^{++}$	黄みの赤	529.1°C (分解)
31	アニリン ----- 2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル- 6-(5'-クロロ-2',4'-ジメトキシ- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン	 $1/2 \text{ Ca}^{++}$	茶色みの赤	518.5°C (分解)
32	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 ----- 2-ヒドロキシ- 3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン	 $3/2 \text{ Ca}^{++}$	赤みの紫	352.3°C (分解)
33	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 ----- 2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル- 6-フェニルアミノカルボニルナフタレン	 Ca^{++}	赤みの紫	395.2°C (分解)

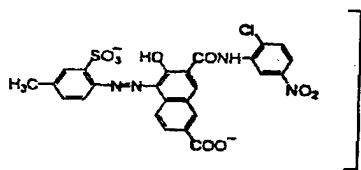
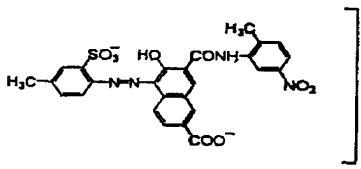
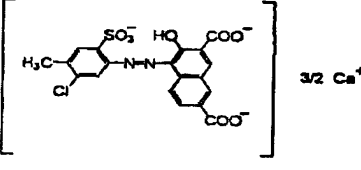
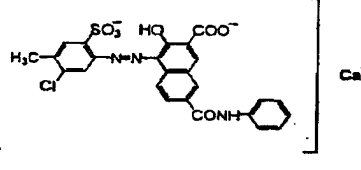
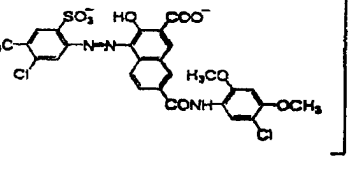
第3表 (つづき)

実施例 No.	アミノ(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点 ・ 分解点
34	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボ*ニル- 6-(5'-クロロ-2',4'-ジ*メトキシ- フェニルアミノカルボ*ニル)ナフタレン		赤みの紫	467.9°C (分解)
35	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボ*ニル- 6-(3'-ニトロフェニルアミノカルボ*ニル)- ナフタレン		赤みの紫	462.7°C (分解)
36	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボ*ニル- 6-(4'-ニトロフェニルアミノカルボ*ニル)- ナフタレン		暗い赤	462.7°C (分解)
37	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボ*ニル- 3-フェニルアミノカルボ*ニルナフタレン		青みの紫	458.5°C (分解)
38	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボ*ニル- 3-(5'-クロロ-2',4'-ジ*メトキシ- フェニルアミノカルボ*ニル)ナフタレン		青みの赤	447.2°C (分解)

第 3 表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
39	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-6-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボ [*] ニル)- ナフタレン		Ca ⁺⁺ オレンジ	446.5°C (分解)
40	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-6-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボ [*] ニル)- ナフタレン		Ba ⁺⁺ 青みの赤	447.0°C (分解)
41	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-6-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボ [*] ニル)- ナフタレン		Sr ⁺⁺ 青みの赤	462.2°C (分解)
42	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-6-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボ [*] ニル)- ナフタレン		Mn ⁺⁺ 暗い 青みの赤	428.7°C (分解)
43	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-6-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 3-(4'-ニトロフェニルアミノカルボ [*] ニル)- ナフタレン		Ca ⁺⁺ 暗い赤	465.6°C (分解)

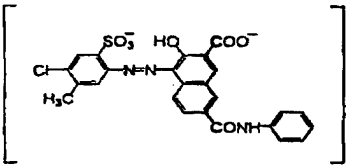
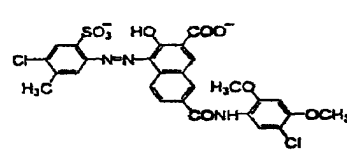
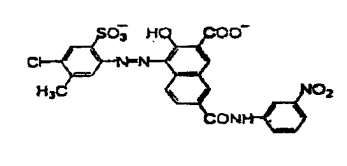
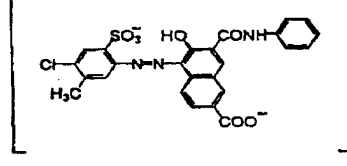
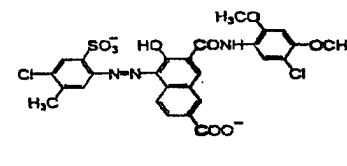
第 3 表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
4 4	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(2'-クロロ-5'-ニトロフェニルアミノ- カルボニル)ナフタレン	 Ca^{++}	黄みの赤	481.1°C (分解)
4 5	4-アミノトルエン-3-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(2'-メチル-5'-ニトロフェニルアミノ- カルボニル)ナフタレン	 Ca^{++}	黄みの赤	455.8°C (分解)
4 6	4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ- 3,6-ジ*ヒト*ロキシカルボニルナフタレン	 $3/2 \text{ Ca}^{++}$	青みの赤	437.2°C (分解)
4 7	4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-フェニルアミノカルボニルナフタレン	 Ca^{++}	青みの赤	475.4°C (分解)
4 8	4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-(5'-クロロ-2',4'-ジ*メトキシ- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン	 Ca^{++}	青みの赤	476.7°C (分解)

第3表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
49	4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-(3'-ニトロフェニルアミノカルボニル)- ナフタレン	Ca^{++}	青みの赤	462.2°C (分解)
50	4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-フェニルアミノカルボニルナフタレン	Ca^{++}	青みの赤	478.8°C (分解)
51	4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(5'-メトキシ-4'-クロロ-2'-フェニルアミノカルボニル)ナフタレン	Ca^{++}	青みの赤	529.2°C (分解)
52	4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボニル)- ナフタレン	Ca^{++}	暗い 青みの赤	460.7°C (分解)
53	5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ- 3,6-ジヒト*ロキシカルボニルナフタレン	$3/2 \text{ Ca}^{++}$	暗い 茶色みの赤	422.5°C (分解)

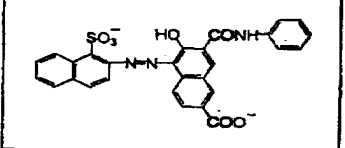
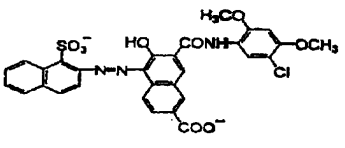
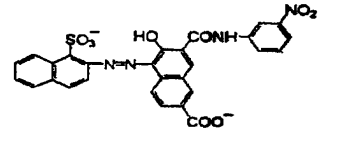
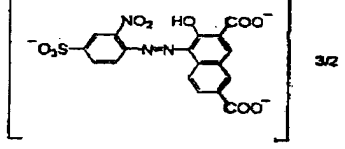
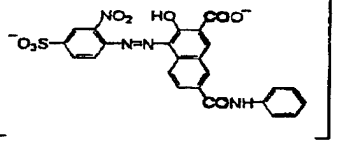
第3表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上座) / カップラー(下座)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
5 4	5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-3-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 6-フェニルアミノカルボ [*] ニルナフタレン		青みの赤	488.5°C (分解)
5 5	5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-3-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 6-(5'-クロロ-2', 4'-ジ [*] メトキシ フェニルアミノカルボ [*] ニル)ナフタレン		暗い 青みの赤	465.9°C (分解)
5 6	5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-3-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 6-(3'-ニトロフェニルアミノカルボ [*] ニル)- ナフタレン		暗い 青みの赤	513.7°C (分解)
5 7	5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-6-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 3-フェニルアミノカルボ [*] ニルナフタレン		青みの赤	480.0°C (分解)
5 8	5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 ----- 2-ヒト [*] ロキシ-6-ヒト [*] ロキシカルボ [*] ニル- 3-(5'-クロロ-2', 4'-ジ [*] メトキシ フェニルアミノカルボ [*] ニル)ナフタレン		青みの赤	461.8°C (分解)

第 3 表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
59	5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボニル)- ナフタレン		青みの赤	465.3°C (分解)
60	2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 2-ヒト*ロキシ- 3,6-ジ*ヒト*ロキシカルボニルナフタレン		赤みの紫	438.3°C (分解)
61	2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-フェニルアミノカルボニルナフタレン		暗い 青みの紫	474.5°C (分解)
62	2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-(5'-クロロ-2',4'-ジ*メトキシ フェニルアミノカルボニル)ナフタレン		暗い 青みの紫	486.7°C (分解)
63	2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-(3'-ニトロフェニルアミノカルボニル)- ナフタレン		暗い 青みの紫	584.9°C (分解)

第3表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
64	2-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-フェニルアミノカルボニルナフトレン	 Ca^{++}	暗い紫	507.1°C (分解)
65	2-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(5'-クロロ-2',4'-ジメトキシ フェニルアミノカルボニル)ナフトレン	 Ca^{++}	暗い紫	530.6°C (分解)
66	2-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボニル)- ナフトレン	 Ca^{++}	暗い 赤みの紫	471.9°C (分解)
67	2-ニトロアニソール-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ- 3,6-ジ*ヒト*ロキシカルボニルナフトレン	 $3/2 \text{ Ca}^{++}$	暗い 青みの赤	547.5°C (分解)
68	2-ニトロアニソール-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-フェニルアミノカルボニルナフトレン	 Ca^{++}	黄みの赤	453.8°C (分解)

第 3 表 (つづき)

実施例 No.	アミン(上段) / カップラー(下段)	アゾ化合物の構造式	色合い	融点・ 分解点
6 9	2-ニトロアニリン-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-(5'-クロロ-2',4'-ジ*メトキシ- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン		茶色みの赤	435.7°C (分解)
7 0	2-ニトロアニリン-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-3-ヒト*ロキシカルボニル- 6-(3'-ニトロフェニルアミノカルボニル)- ナフタレン		黄みの赤	443.3°C (分解)
7 1	2-ニトロアニリン-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-フェニルアミノカルボニルナフタレン		茶色みの赤	450.1°C (分解)
7 2	2-ニトロアニリン-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(5'-クロロ-2',4'-ジ*メトキシ- フェニルアミノカルボニル)ナフタレン		暗い 茶色みの赤	434.9°C (分解)
7 3	2-ニトロアニリン-4-スルホン酸 2-ヒト*ロキシ-6-ヒト*ロキシカルボニル- 3-(3'-ニトロフェニルアミノカルボニル)- ナフタレン		青みの赤	430.5°C (分解)

試験例

実施例 39、実施例 54、および実施例 64 で得たアゾ化合物について、JIS K5101 に従って印刷インキを作り、展

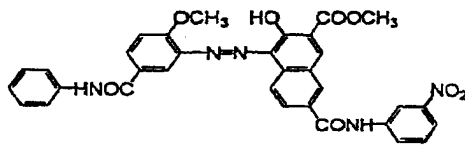
色した。その色彩的データを第 4 表に示す。色彩的データとして、JIS Z8701 に示される主波長 λ 、刺激純度 p 、明度 Y を示す。

第4表

	主波長 λ_d	刺激純度 p_s	明 度 Y
実施例39	610nm	58.1%	14.5%
実施例54	619nm	47.6%	8.5%
実施例64	645nm	32.2%	6.8%

実施例74

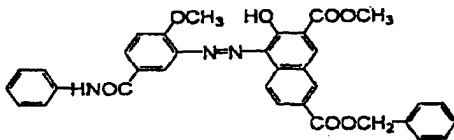
2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3-メトキシカルボニル-6-(3'-ニトロフェニル)アミノカルボニルナフタレンの合成



カップラー成分として、実施例27(2)の2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンを、2-ヒドロキシ-3-メトキシカルボニル-6-(3'-ニトロフェニル)アミノカルボニルナフタレン1.10gに代えることの他は、実施例27(2)と同様にして、赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3-メトキシカルボニル-6-(3'-ニトロフェニル)アミノカルボニルナフタレン〕1.44gを得た(融点・分解点:315.8°C(分解))。

実施例75

2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3-メトキシカルボニル-6-ベンジルオキシカルボニルナフタレンの合成

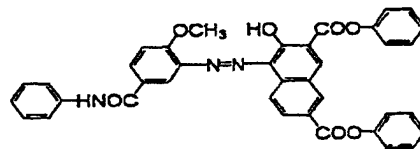


カップラー成分として、実施例27(2)の2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンを、2-ヒドロキシ-3-メトキシカルボニル-6-ベンジルオキシカルボニルナフタレン1.01gに代えることの他は、実施例27(2)と同様にして、赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3

-メトキシカルボニル-6-ベンジルオキシカルボニルナフタレン〕1.42gを得た(融点・分解点:332.6°C(分解))。

実施例76

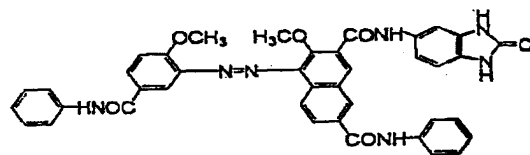
2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3,6-ビス(フェノキシカルボニル)ナフタレンの合成



カップラー成分として、実施例27(2)の2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンを、2-ヒドロキシ-3,6-ビス(フェノキシカルボニル)ナフタレン1.15gに代えることの他は、実施例27(2)と同様にして、赤色粉末〔2-ヒドロキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3,6-ビス(フェノキシカルボニル)ナフタレン〕1.23gを得た(融点・分解点:328.8°C(分解))。

実施例78

2-メトキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3-(ベンズイミダゾロン-5'-イルアミノカルボニル)-6-フェニルアミノカルボニルナフタレンの合成

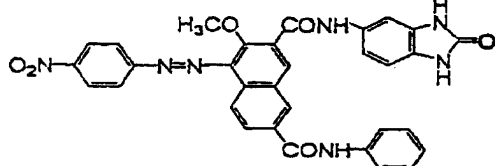


カップラー成分として、実施例27(2)の2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イルアミノカルボニル)ナフタレンを、2-メトキシ-3-(ベンズイミダゾロン-5'-イルアミノカルボニル)-6-フェニルアミノカルボニルナフタレン0.95gに代えるこ

と、および攪拌時間を100時間以上とすることの他は、実施例27(2)と同様にして、暗いくすんだ赤色粉末〔2-メトキシ-1-(2'-メトキシ-5'-フェニルアミノカルボニルフェニル)アゾ-3-(ベンズイミダゾロン-5''-イルアミノカルボニル)-6-フェニルアミノカルボニルナフタレン〕0.41gを得た(融点・分解点: 314.3°C(分解))。

実施例78

2-メトキシ-1-(4'-ニトロフェニルアゾ)-3-(ベンズイミダゾロン-5''-イルアミノカルボニル)-6-フェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



アミン成分として実施例77の2-メトキシ-5-フェニルアミノカルボニルアニリンを、4-ニトロアニリン*20

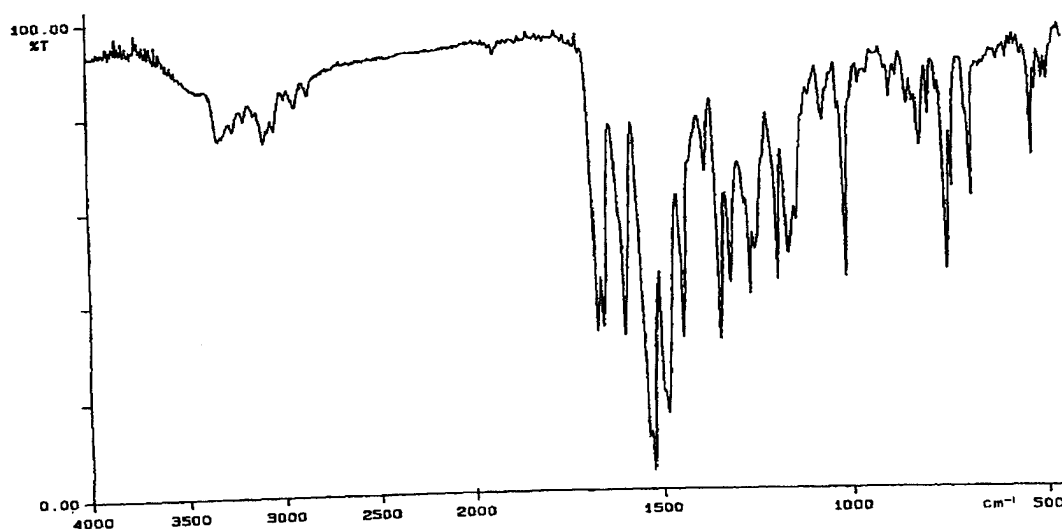
* 0.42gに代えることの他は、実施例77と同様にして、青みの赤色粉末〔2-メトキシ-1-(4'-ニトロフェニルアゾ)-3-(ベンズイミダゾロン-5''-イルアミノカルボニル)-6-フェニルアミノカルボニルナフタレン〕1.12gを得た。(融点・分解点: 323.3°C(分解))。

本発明アゾ化合物はカップラーである、2-ヒドロキシナフタレンの3と6の位置に2個のカルボキシル基(塩を形成していてもよい)、カルボキシアミド、カルボキシウレイドまたはエステルを有していることに特徴があり、これから得られた色材は2-ヒドロキシナフタレンの他の位置にそれらの基を有するカップラーを用いた場合に比べ、あるいは1個のカルボキシアミド、カルボキシウレイドまたはエステルを有する場合に比べ、高い耐溶剤性、耐水性、耐薬品性を示す。

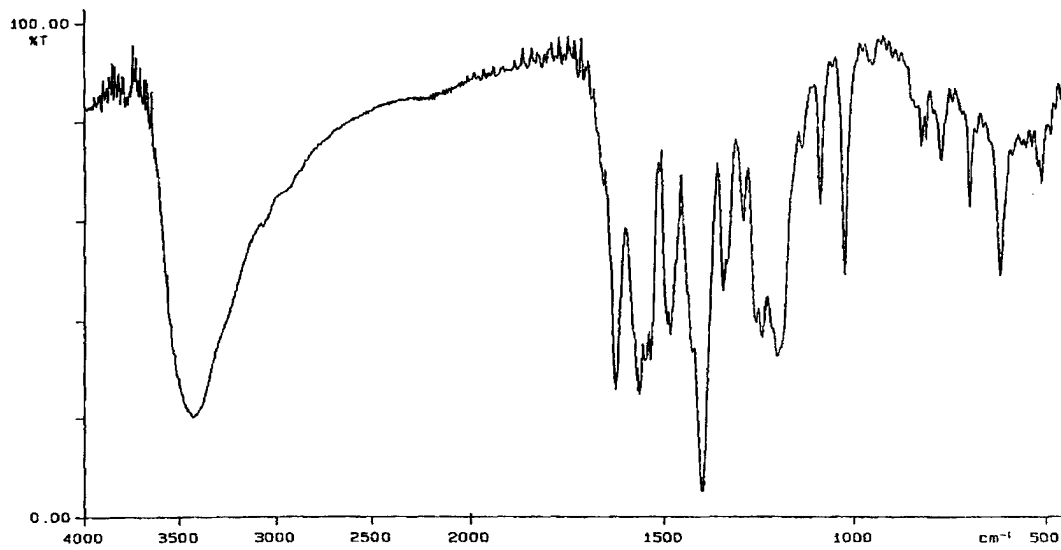
図面の簡単な説明

第1図は実施例1のアゾ化合物の赤外吸収スペクトル；および第2図は実施例23のアゾ化合物カルシウム塩の赤外吸収スペクトルをそれぞれ示す。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
C 0 9 B	29/20	C 0 9 B	29/20 Z
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	7/12 Z
	11/00		11/00

(56)参考文献 特開 平6-41451 (J P, A)
国際公開96/32366 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
C09B 29/15
C09B 29/20
CA (STN)
REGISTRY (STN)